

DOCUMENT
DOCUMENT NO
@: unavailable

DETAIL JAPANESE

1. JP,10-128641,
2. JP,11-269386,

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269386

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C08L 83/04
C08K 9/00
// (C08K 9/00
C08K 9:02
C08K 9:04)

(21)Application number : 10-092580 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.03.1998 (72)Inventor : HAYASHIDA
OSAMU
YOSHIDA TAKEO
SHIMIZU
TOSHIHIDE
IIDA TAMAKI

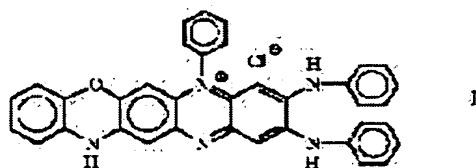
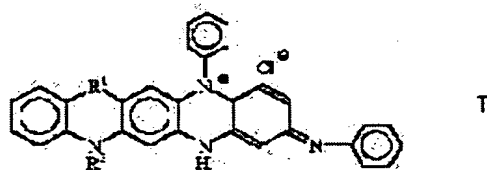
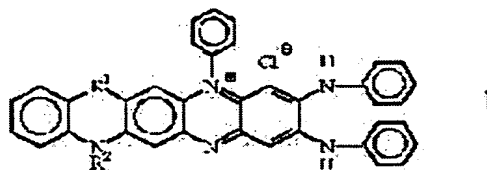
(54) ELECTROCONDUCTIVE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, having sufficient electroconductivity, scarcely changing the electroconductivity with time even at high temperatures and capable of forming a stably held silicone rubber, etc., by including an organopolysiloxane and a specific electroconductive material in a specified proportion.

SOLUTION: This composition is obtained by including (A) 100 pts.wt. organopolysiloxane having preferably 100,000-10,000,000 cSt viscosity at 25°C and 3,000-10,000 degree of polymerization and (B) 0.1-800 pts.wt. electroconductive

material prepared by treating the surface of (i) one or more kinds selected from an electroconductive metal, an electroconductive metal compound and a filler having the surface treated with the electroconductive metal (e.g. a silver-coated glass bead) with (ii) one or more kinds of compounds selected from compounds represented by formulae I and II (R₁ is O or the like; R₂ is H or the like) (e.g. a compound represented by formula III).



BACK

NEXT

MENU

SEARCH

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-92580

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.⁹

H 0 5 B 33/22
33/10

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22
33/10

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-246779

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月19日

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 加藤 久人

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 仲俣 伸一

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 辻 崇

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

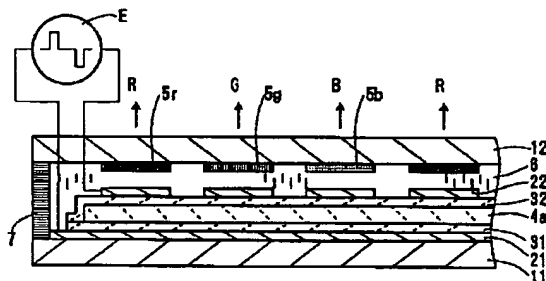
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

(54) 【発明の名称】 薄膜エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光層上の絶縁層の上に成膜された電極層のパターニングに、通常のウェットプロセスを適用できる絶縁層を備えた薄膜EL素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 絶縁性基板11上に第1の電極層21、第1の絶縁層31、少なくとも希土類元素が添加されたアルカリ土類硫化物よりなる発光層4、第2の絶縁層32、第2の電極層22とが順次積層された薄膜エレクトロルミネッセンス素子において、第2の絶縁層の密度は第2の絶縁層を構成する材料の単結晶の密度の87%を越えていることとする。第2の絶縁層の構成材料は酸化アルミニウム、酸化タンタルまたは窒化アルミニウムのいずれかであると良い。図1は上記のEL素子を用いたEL装置であり、12は封止基板、5r、5g、5bはカラーフィルターである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁性基板上に第1の電極層、第1の絶縁層、少なくとも希土類元素が添加されたアルカリ土類硫化物よりなる発光層、第2の絶縁層、第2の電極とを順次積層した薄膜エレクトロルミネッセンス素子において、第2の絶縁層の密度は第2の絶縁層を構成する材料の単結晶の密度の87%を越えていることを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】前記第2の絶縁層の構成材料は酸化アルミニウム、酸化タンタルまたは窒化アルミニウムのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】請求項1に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記第2の絶縁層は表面反応を用いた熱CVDにより形成されることを特徴とする請求項1に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項4】請求項2に記載の酸化アルミニウムはトリメチルアルミニウムガスと水蒸気との混合ガスを用いて成膜されることを特徴とする請求項3に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項5】請求項2に記載の酸化タンタルは五塩化タンタルガスと水蒸気との混合ガスを用いて成膜されることを特徴とする請求項3に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項6】請求項2に記載の窒化アルミニウムは三塩化アルミニウムガスとアンモニアとの混合ガスを用いて成膜されることを特徴とする請求項3に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多色発光ディスプレイに用いられる薄膜エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フラットディスプレイ用の素子の1つである薄膜エレクトロルミネッセンス（以下、ELと記す）素子は、鮮明でコントラストが高く、視野角依存性も小さいためコンピュータ端末の表示素子、車両への搭載用表示素子等として研究開発が進められている。

【0003】図2は従来の単色薄膜EL装置を示し、(a)は平面図であり、(b)は(a)におけるXX断面図である。ガラス基板11の上に第1の電極層21、第1の絶縁層31、発光層4、第2の絶縁層32、第2の電極層22が順次積層された薄膜EL素子には封止部材7を介して封止基板12が被せられシリコンオイル6が内部に注入された後、気密封止される。両電極層に駆動電源Eを接続し、両極性のパルス電圧を印加してEL発光させる。

【0004】薄膜EL素子は以下の作製プロセスに沿っ

て作製される。

(1) 絶縁性基板11としてガラス基板上に第1の電極層2を成膜し、フォトリソプロセスにより所定のパターン（例えば短冊状）を形成する。第1の電極層21はモリブデン（Mo）、タングステン（W）等の金属層、または酸化インジウムスズ（以下、ITOと記す）等の透明導電層である。

【0005】(2) 第1の絶縁層31を成膜する。第1の絶縁層31は化ケイ素（以下、 SiO_2 と記す）膜と窒化ケイ素（以下、 Si_3N_4 と記す）膜の順の積層膜である。

(3) 発光層4として黄橙色発光の ZnS:Mn からなる蛍光体層を成膜、熱処理する。

(4) 第2の絶縁層6を成膜する。第1の絶縁層とは逆順の積層膜である。

【0006】(5) 第2の電極7を成膜し、フォトリソプロセスにより所定のパターン（例えば第1の電極に直交する短冊状）を作成する。第2の電極層22はITO等の透明導電層、またはアルミニウム（Al）の様な金属電極である。上記の ZnS:Mn が用いられた単色発光の薄膜ELディスプレイは既に実用化されているが、ディスプレイ内容の多様化に伴いカラー化が不可欠となっている。

【0007】カラー薄膜EL素子における発光層に用いられる蛍光体としては、赤色用には CaS:Eu 、 ZnS:Sm 、 SrS:Eu など、緑色用には ZnS:Tb 、 CaS:Ce など、青色用には SrS:Ce など、また白色用として SrS:Ce と ZnS:Mn との積層膜など、アルカリ土類硫化物が用いられる。白色発光材料を用いてカラー発光させる場合は、白色薄膜EL素子と、通常あらかじめカラーフィルターを作製した封止基板とを重ね合わせ、封止基板側から3原色に分光された光を放射させる（図1参照）。

【0008】このようなアルカリ土類硫化物を用いた発光層を被覆する第2の絶縁層としては、通常スパッタにより形成された絶縁膜が用いられているが、次に述べるような問題点があり、カラーELディスプレイは実現されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】これらアルカリ土類硫化物を用いた発光層の上の第2の電極層をパターンニングする際、通常の水系の溶液を用いたウエットプロセスでは第2の絶縁層を通して発光層に水分が侵入し、アルカリ土類硫化物が加水分解するために、第2の電極のパターンニングは不可能であった。このため、第2の電極のパターンニングには、ドライプロセス、または非水系プロセスなどの、複雑でコストの高いプロセスが必要であった。

【0010】本発明の目的は、発光層上の絶縁層の上に成膜された電極層のパターンニングに、通常の水系の溶液を用いたウエットプロセスを適用できる絶縁層を備えた薄膜EL素子およびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、絶縁性基板上に第1の電極層、第1の絶縁層、少なくとも希土類元素が添加されたアルカリ土類硫化物よりなる発光層、第2の絶縁層、第2の電極とを順次積層した薄膜エレクトロルミネッセンス素子において、第2の絶縁層の密度（質量／体積）は第2の絶縁層を構成する材料の単結晶の密度の87%を越えていることとする。

【0012】前記第2の絶縁層の構成材料は酸化アルミニウム、酸化タンタルまたは窒化アルミニウムのいずれかであると良い。前記薄膜エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記第2の絶縁層は表面反応を用いた熱CVDにより形成されると良い。前記酸化アルミニウムはトリメチルアルミニウムガスと水蒸気との混合ガスを用いて成膜されると良い。

【0013】前記酸化タンタルは五塩化タンタルガスと水蒸気との混合ガスを用いて成膜されると良い。前記窒化アルミニウムは三塩化アルミニウムガスとアンモニアとの混合ガスを用いて成膜されると良い。

【0014】

【発明の実施の形態】発明者らは、発光層に水分が侵入する原因が、(1) 高輝度化のための熱処理で生ずる発光層のクラックまたは(2) 発光層成膜時に発生する突起となる異常結晶粒などの発光層の表面形状に起因する第2の絶縁層の欠陥以外にも、(3) 第2の絶縁層に微細なピンホールが多数存在し、第2の絶縁層を構成する材料の密度の同じ材料の単結晶の密度に対する比（相対密度）が低下していることも大きく影響していることを見出した。本発明に係る相対密度の高い第2の絶縁層には微細なピンホールはなく、さらに発光層の表面形状によらず被覆が平滑であるため、第2の電極層のウェットエッチングに際して、水分を通さず、発光層は加水分解されない。

【0015】第2の絶縁層の耐水性は次のように確認した。第2の絶縁層まで積層成膜した基板を水に浸し、発光層に水分が侵入し発光層（SrS:Ce）が加水分解して変色した面積を調べた。発光層全面積に対する面積比を出した。表1から、ピンホールを少なくして相対膜密度を87%以上とした条件では発光層に水分が侵入せず、第2の電極を水系の溶液でウェットパターニングすることが可能であることが判明した。

【0016】図1は本発明に係る実施例の多色薄膜EL装置の断面図である。従来の単色薄膜EL装置（図2）と異なっている点のみ説明する。第1の電極層21と対向する第2の電極層22に電源Eからパルス電圧を印加することにより白色発光する発光層4aとしてSrS:Ceからなる層とZnS:Mnからなる層の積層膜を用い、これからの白色発光を封止基板12に形成されているカラーフィルター5r、5g、5bで分光し赤色、緑色および青色

（R、G、Bと略記する）の3原色を得ることができ、以下に製造プロセスに沿って説明する。

【0017】(1) 無アルカリガラスの基板11上に第1の電極層としてタングステン膜(W)を直流スパッタにより膜厚200nm成膜した後、CF₄ガスによるドライエッチングによりW膜をパターニングし、第1の電極2とした。

(2) 基板11全面に、第1の絶縁層31として酸化ケイ素と窒化ケイ素の積層膜を高周波反応性スパッタにより順に成膜した。それぞれの膜厚は、酸化ケイ素では50nm、窒化ケイ素では200nmとした。

(3) 発光層4aとして、ZnS:Mn膜を400nm電子線蒸着により成膜した。その後、真空を破ることなく引き続きSrS:Ce膜1000nmを電子線蒸着法にて成膜した。この後、SrS:Ceの結晶性を向上し高輝度化を図る目的で、硫化水素雰囲気中で600℃、30分の熱処理を行った。

(4) 第2の絶縁層32として実施例で説明する構成材料と成膜方法により、相対密度の高い成膜を行った。

(5) 第2の電極6として、ITO膜を直流スパッタ法にて200nm成膜し、ウェットプロセスによりITO膜のパターニングを行った。

(6) 最後に、カラーフィルター5の形成されている封止基板12を封止部材7を用いて対向固定し、薄膜EL装置とした。ここで、EL素子基板11とカラーフィルター付き封止基板12との間には、シリコンオイル6を封入し、直径10μmのスペーサー（図示せず）を挿入し、EL素子とカラーフィルターとの距離を一定とした。

実施例1

上記製造プロセス(4)において、第2の絶縁層として酸化アルミニウム膜について、2つの成膜方法を試みた。

【0018】第1の成膜方法とした熱CVDでは、トリメチルアルミニウムを加熱気化したガスと水蒸気の混合ガス中に、発光層まで成膜した基板を置いて300℃に保持し、膜厚200nmの酸化アルミニウム膜を成膜した。第2の成膜方法としたスパッタでは、酸化アルミニウム(Al₂O₃)のターゲットとガス圧133mPaのArを用い、2W/cm²の電力を投入し膜厚200nmの酸化アルミニウム膜を成膜した。

【0019】スパッタ絶縁層の場合は、上記製造プロセス(5)の電極パターニング後で明らかに発光層が変質したので、熱CVD絶縁層の場合のみ上記製造プロセス(6)を行い、EL装置に組み立てた。第1の絶縁層と同じ構成逆順の第2の絶縁層を形成し、第2の電極層をパターニングしないで上記製造プロセス(6)を行ったEL装置と発光輝度とその信頼性（長期通電発光試験）を比較したところ、熱CVD酸化アルミニウム絶縁層を用いたEL装置は同じ特性であった。

【0020】熱CVDの際の水蒸気により発光層が吸湿し、発光特性が劣化することが懸念されたが、上記のように発光特性は変わらなかった。熱CVDの際、水は発光層の表面に1分子層だけ吸着され、直ちに酸化アルミニウム膜の堆積が開始するので、発光層内の水分は少なく、加水分解は起こらないと推定できる。同時に作製した第2の絶縁層の密度をラザフォード後方散乱測定から算出したところ、熱CVD絶縁層の膜密度は単結晶酸化アルミニウムのその92%であり、スパッタ絶縁層では87%であった。

【0021】また、第2の絶縁層まで成膜した基板を水に浸漬し、発光層の加水分解による変色した部分の面積を測定し、発光層の全面積に対する面積比を求め、これを耐水性の目安とした。熱CVD絶縁層とスパッタ絶縁層の耐水性はそれぞれ0%、30%であった。表1に膜材質、成膜方法、成膜条件および相対密度、耐水性を示す。表1には実施例2以降のデータも示してある。

【0022】

【表1】

実施例	膜材質	成膜方法	成膜条件		相対密度 (%)	耐水性 (%)
			原料、ガス、ガス圧、投入電力等	基板温度 (°C)		
1	Al ₂ O ₃	熱CVD	トリメチルアルミニウム + 水蒸気	300	92	0
		スパッタ	Al ₂ O ₃ ターゲット, Ar, 133 mPa, 2 W/cm ²	300	87	30
2	Ta ₂ O ₅	熱CVD	五塩化タンタル + 水蒸気	350	93	0
		スパッタ	Ta ターゲット, 30%O ₂ /Ar, 400 mPa, 4 W/cm ²	200	85	25
3	AlN	熱CVD	三塩化アルミニウム + アンモニア	450	94	0
		スパッタ	Alターゲット, 50%N ₂ /Ar, 670 mPa, 1 W/cm ²	室温	83	45
比較例	Si ₃ N ₄	RFプラズマCVD	SiH ₄ :NH ₃ :H ₂ =1:4:16, 133 Pa, 0.5W/cm ²	300	85	25
		スパッタ	Si ターゲット, N ₂ , 400 mPa, 2 W/cm ²	300	85	40

実施例2

実施例1と同様に、第2の絶縁層として酸化タンタル膜について、2つの成膜方法を試みた。第1の成膜方法とした熱CVDでは、五塩化タンタルを加熱気化したガスと水蒸気の混合ガス中に、発光層まで成膜した基板を置いて350℃に保持し、膜厚200nmの酸化タンタル膜を成膜した。

【0023】第2の成膜方法としたスパッタでは、タンタル (Ta) のターゲットとガス圧403mPaの30%O₂を含むArを用い、4W/cm²の電力を投入し膜厚200nmの酸化タンタル膜を成膜した。スパッタ絶縁層の場合は、上記製造プロセス(5)の電極パターニング後で明らかに発光層が変質したので、熱CVD絶縁層の場合のみ上記製造プロセス(6)を行い、EL装置に組み立て、実施例1と同様に発光輝度とその信頼性を調べたところ、実施例1と同じであった。また、実施例1と同様にして、相対密度と耐水性を調べた結果、熱CVD酸化タンタルとスパッタ酸化タンタルはそれぞれ、93%、85%および0%、25%であった。

実施例3

実施例1と同様に、第2の絶縁層として窒化アルミニウム膜について、2つの成膜方法を試みた。

【0024】第1の成膜方法とした熱CVDでは、三塩

化アルミニウムを加熱気化したガスとアンモニアの混合ガス中に、発光層まで成膜した基板を置いて450℃に保持し、膜厚200nmの窒化アルミニウム膜を成膜した。第2の成膜方法としたスパッタでは、アルミニウム (Al) のターゲットとガス圧670mPaの50%N₂を含むArを用い、1W/cm²の電力を投入し膜厚200nmの窒化アルミニウム膜を成膜した。

【0025】スパッタ絶縁層の場合は、上記製造プロセス(5)の電極パターニング後で明らかに発光層が変質したので、熱CVD絶縁層の場合のみ上記製造プロセス(6)を行い、EL装置に組み立て、実施例1と同様に発光輝度とその信頼性を調べたところ、実施例1と同じであった。また、実施例1と同様にして、相対密度と耐水性を調べた結果、熱CVD窒化アルミニウムとスパッタ窒化アルミニウムはそれぞれ、94%、83%および0%、45%であった。

比較例

製造方法プロセス(4)の際加水分解がおり、高輝度が得られなかった窒化ケイ素膜の場合を説明する。

【0026】第1の成膜方法としたRFプラズマでは、シランガス (SiH₄) : アンモニア (NH₃) : 水素ガス (H₂) = 1 : 4 : 16を用い、ガス圧133Pa、0.5W/cm²の電力を投入し、発光層まで成膜した基板を置いて30

0℃に保持し、膜厚200nmの酸化タンタル膜を成膜した。第2の成膜方法とした反応性スパッタでは、Siターゲットとガス圧400mPaのN₂を用い、2W/cm²の電力を投入し、膜厚200nmの窒化ケイ素膜を成膜した。

【0027】RFプラズマ窒化ケイ素膜と反応性スパッタ窒化ケイ素膜の各相対密度および耐水性は、それぞれ85%、85%および35%、40%であった。以上の実施例から、第2の絶縁層として、相対密度が87%を越えていれば、製造プロセス(5)に耐え、通常のウェットプロセスによるパターニングを適用できることが判る。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、絶縁性基板上に第1の電極層、第1の絶縁層、少なくとも希土類元素が添加されたアルカリ土類硫化物よりなる発光層、第2の絶縁層、第2の電極層とを順次積層した薄膜エレクトロルミネッセンス素子において、第2の絶縁層の密度は第2の絶縁層を構成する材料の単結晶の密度の87%を越えるようにしたため、第2の絶縁層は水分を透過させないので、第2の絶縁層上の第2の電極層のパターニングにウェットプロセスを適用することができるようになった。従って、発光層はウェットプロセスの影響を受けずに、輝度は高く、その信頼性も高い多色薄膜EL素子を得ることができ、これを用いて多色薄膜ELを製造することができる。

【0029】上記のように、第2の電極層のパターニングが容易に実施できるようになり、歩留りは高く、コストは低減できる。

【図面の簡単な説明】

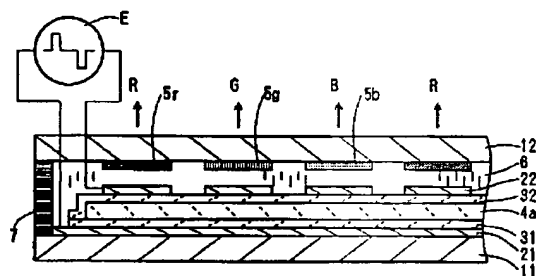
【図1】本発明に係る実施例の多色薄膜EL装置の断面図

【図2】従来の単色薄膜EL装置を示し、(a)は平面図、(b)は(a)におけるXX断面図

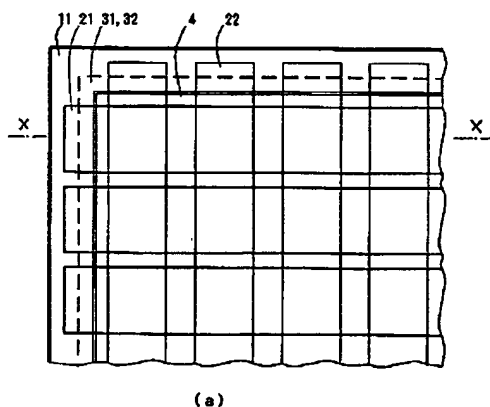
【符号の説明】

- 11 ガラス基板
- 21 第1の電極
- 31 第1の絶縁層
- 4 発光層
- 4a 白色発光層
- 32 第2の絶縁層
- 22 第2の電極
- 5 カラーフィルター
- 5r 赤色フィルター
- 5g 緑色フィルター
- 5b 青色フィルター
- 12 封止ガラス基板
- 6 シリコンオイル
- 7 封止部材
- E 電源

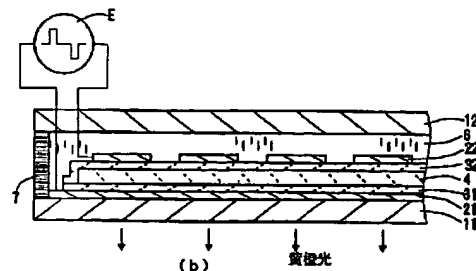
【図1】



【図2】



(a)



(b)

黄緑光